

15 July 2003

SciFinder

Pag : 1

Bibliographic Information

Liquid crystal medium suitable for active matrix liquid crystal display. Kirsch, Peer; Heckmeier, Michael; Krause, Joachim; Schuler, Brigitte. (Merck Patent G.m.b.H., Germany). Ger. Offen. (2001), 30 pp. CODEN: GWXXBX DE 10018086 A1 20010222 Patent written in German. Application: DE 2000-10018086 20000412. Priority: DE 99-19918010. CAN 134:186068 AN 2001:136711 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

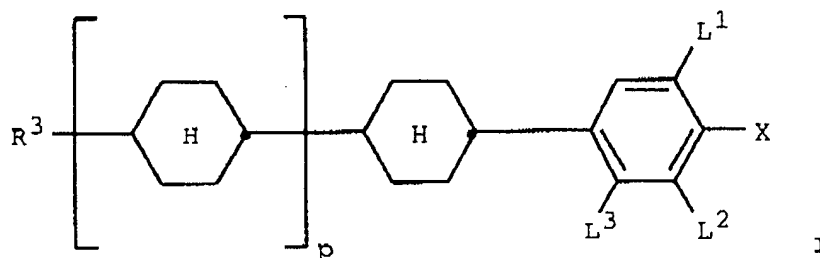
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
DE 10018086	A1	20010222	DE 2000-10018086	20000412

Priority Application

DE 1999-19918010	A1	19990421
------------------	----	----------

Abstract

The title liq. crystal medium is based on pos. dielec. anisotropic compd. mixt., wherein the mixt. includes at least 1 compd. represented by $R^1Z^1mCF_2Z^2nAqR^2$ ($R^1, R^2 = H, CN, F, Cl, OCHF_2, OCF_3, SF_5$, etc.; $A = \text{trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, etc.}$; $Z^1, Z^2 = CH_2, CF_2, CHF, O, S, CH:CH, C(ip)bond, C, SF_4$; $n, m = 0-20$; $q = 0, 1$) and at least 1 compd. represented by general formula I ($R^3 = H, C1-12 \text{ alkyl}$; $X = H, C1-10 \text{ alkyl, alkoxy, C2-10 alkenyl, alkenyloxy}$; $L^1, L^2, L^3 = H, F$; $p = 0, 1, 2$).



Post-It™ brand fax transmittal memo 7671		# of pages > 2
To Karen	From Wade Bailey	
Co. APCI	Co. APCI-CSTC	
Dept. Low Group	Phone # 13307	
Fax # 1-7083	Fax # 17719	



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 100 18 086 A 1

⑦① Aktenzeichen: 100 18 086.8
⑦② Anmeldetag: 12. 4. 2000
⑦③ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

⑦⑤ Int. Cl. 7:
C 09 K 19/06
C 07 C 43/12
C 07 C 21/18
C 07 C 43/225
C 07 C 43/174
C 07 C 255/01
C 07 C 255/49
G 02 F 1/137
G 09 F 9/35

DE 100 18 086 A 1

⑦⑥ Innere Priorität:

199 18 010. 5 21. 04. 1999

⑦⑦ Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

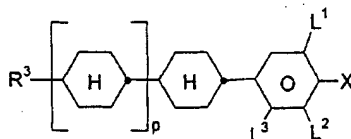
⑦⑧ Erfinder:

Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Heckmeier,
Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE; Krause,
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Schuler, Brigitte,
63808 Haibach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑦⑤④ Flüssigkristallines Medium

⑦⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I
R 1 - Z 1 m - CF 2 - Z 2 n - A q - R 2
und gleichzeitig eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel II



II

enthält, worin R 1, R 2, R 3, Z 1, Z 2, A, m, n, p, L 1, L 2, L 3 und X die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

DE 100 18 086 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

- Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d. h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d. h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulare Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z. B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d. h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z. B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

Insbesondere besteht noch immer ein großer Bedarf an flüssigkristallinen Medien mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie, die insbesondere für reflektive und transflektive Anwendungen von Bedeutung sind, d. h. solchen Anwendungen, bei denen das jeweilige LCD keine oder nur unterstützende Hintergrundbeleuchtung erfährt.

Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

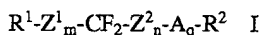
Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smek-tisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen sowie relativ niedrige Werte der optischen Anisotropie aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



enthält,

worin

R^1 , R^2 unabhängig voneinander H, -CN, -F, Cl, -OCHF₂, -OCF₃, -SF₅, -OCHF₂CF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, CH₃, OCH₃, CF₃, CH₂F, CHF₂, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, $\text{---}\diamond\text{---}$, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind,

A einen

- a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- b) 1,4-Phenylenelement, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- d) 1,4-Cyclohexenylen,

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

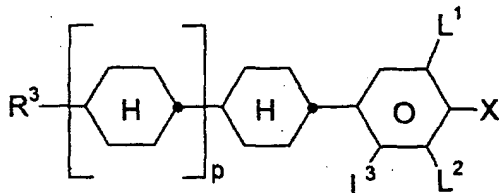
Z^1 , Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CH₂, -CF₂, -CHF-, -O-, -S-, -CH=CH-, -C≡C- oder -SF₄-

und

n, m unabhängig voneinander 0 bis 20,

q 0 oder 1

bedeutet und gleichzeitig eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



enthält,

worin

R^3 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -CH=CH-, -O-, -S-, -CO-, $\text{---}\diamond\text{---}$, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können,

X unsubstituiertes oder mindestens einfach durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, unsubstituiertes oder mindestens einfach durch -CN, -CF₃ oder -F substituiertes Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, -F, -CN, -CF₃, -OCHF₂, -OCF₃, -OCF₂CF₃ oder -OCF₂CF₃ bedeutet,

L^1 , L^2 , L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F und

p 0, 1 oder 2
bedeutet.

Die Verbindungen der Formeln I und II besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum über-
wiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formeln I und II flüssigkristallinen Ba-
sismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder insbe-
sondere die optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung
und/oder gegebenenfalls dessen Viskosität zu optimieren.

Die Verbindungen der Formeln I und II sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in ei-
nem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht
sind sie stabil.

Verbindungen der Formel I sind zum Teil bereits aus der DE 40 34 123 A1 bekannt. Die darin nicht genannten neuen
Verbindungen der Formel I können analog erhalten werden.

Verbindungen der Formel II werden beispielsweise in DE 32 11 601 A1, DE 36 31 611 A1 und der EP 62 470 A1 be-
schrieben.

Die Verbindungen der Formeln I und II werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur
(z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart)
beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.
Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

Die Verbindungen der Formel I weisen häufig einen geringen positiven bis sehr positiven Wert der optischen Aniso-
tropie auf und können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf
dem Prinzip der verdrehten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder
ECB (Electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

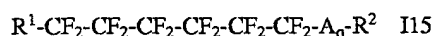
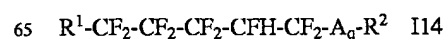
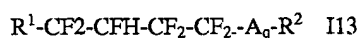
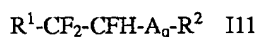
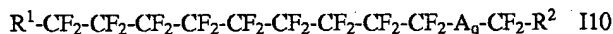
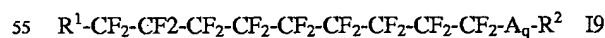
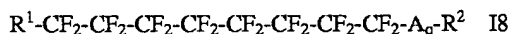
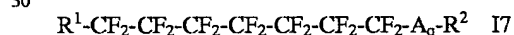
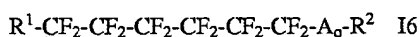
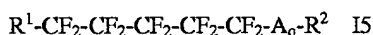
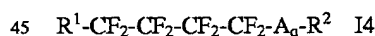
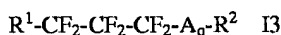
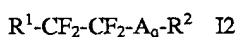
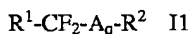
Durch geeignete Wahl der Kettenlängen und/oder der terminalen Substituenten lassen sich die physikalischen Eigen-
schaften der Verbindungen der Formel I in weiten Bereichen variieren. So ist es beispielsweise möglich, Verbindungen
der Formel I mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie zu erhalten, insbesondere, wenn die Verbindungen keine
aromatischen Ringe aufweisen.

Weiterhin zeichnen sich die Verbindungen der Formel I durch eine extrem niedrige Rotationsviskosität und eine her-
vorragende Löslichkeit in verschiedensten flüssigkristallinen Mischungen aus.

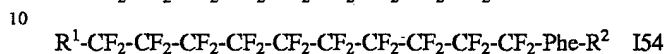
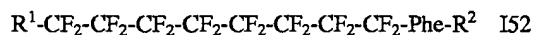
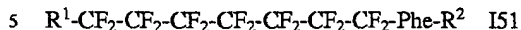
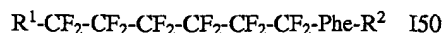
Vor- und nachstehend haben n, m, q, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, A, Z¹, Z², L¹, L², L³, X, v und p die angegebene Bedeutung, so-
fern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommt der Rest A mehrfach vor, so kann er gleiche oder verschie-
dene Bedeutungen annehmen. Dasselbe gilt für alle anderen mehrfach auftretenden Gruppen.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest,
Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylrest, Dith einen 1,3-Dithian-2,5-diylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-
2,5-diylrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe un-
substituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I geben die Teilformeln I1 bis I40 wieder:

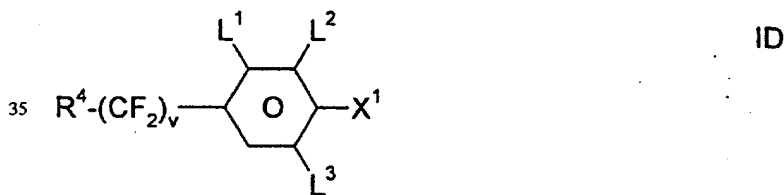
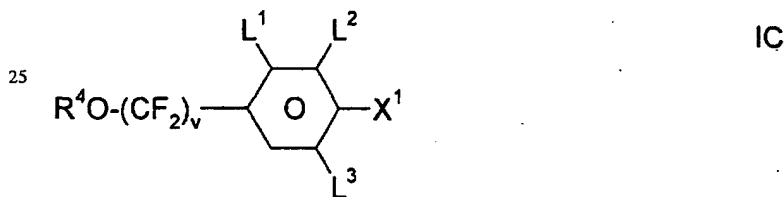
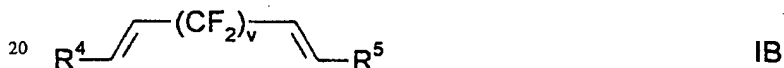


$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I16	
$R^1-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I17	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I18	5
$R^1-CF_2-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I19	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I20	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-A_q-R^2$	I21	10
$R^1-CF_2CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I22	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I23	15
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I24	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-H_2-CF_2-A_q-R^2$	I25	
$R^1-CF_2-CH_2CF_2-CFH-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I26	20
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CH_2-CFH-A_q-R^2$	I27	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I28	25
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CF_2-CFH-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I29	
$R^1-CF_2-CH_2-CFH-CFH-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I30	30
$R^1-CFH-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I31	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CF_2A_q-R^2$	I32	
$R^1-CF_2-CH_2-CF_2-CFH-CH_2-CF_2-CF_2-CH_2-CF_2-CFH-A_q-R^2$	I33	35
$R^1-CF_2-O-CF_2-A_q-R^2$	I34	
$R^1-CF_2-CF_2-O-CF_2-A_q-R^2$	I35	40
$R^1-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I36	
$R^1-CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I37	
$R^1-CF_2-CF_2-SF_4-CF_2-A_q-R^2$	I38	45
$R^1-CF_2-CF_2-SF_4-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I39	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-SF_4-CF_2-CF_2-CF_2-A_q-R^2$	I40	50
Insbesondere sind ferner die Verbindungen der Formeln I41 bis I54 der folgenden Gruppe bevorzugt:		
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I41	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I42	55
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I43	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I44	60
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I45	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I46	
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-R^2$	I47	65
$R^1-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-Phe-R^2$	I48	



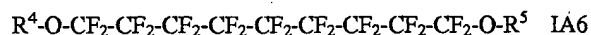
worin R^1 , R^2 , A, Phe und q die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Insbesondere bevorzugt werden die Verbindungen der Formeln IA, IB, IC, ID und/oder IE als Komponenten der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien verwendet:

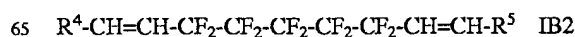
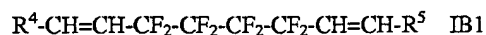


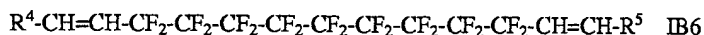
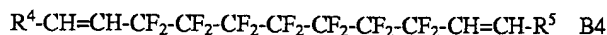
worin v einen Wert von 1 bis 20 annimmt, insbesondere 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 und R^4 und R^5 unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, insbesondere bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 7 C-Atomen. X^1 weist in den Formeln IC und ID die Bedeutung von X auf L^1 , L^2 und L^3 weist die oben angegebene Bedeutung auf.

Ganz besonders bevorzugt sind weiterhin die Verbindungen der Formeln IA1 bis IA6:



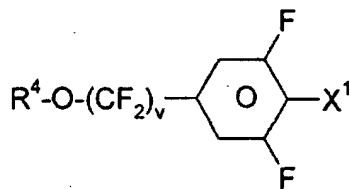
60 die Verbindungen der Formeln IB1 bis IB6:





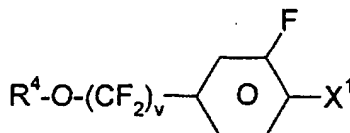
5

die Verbindungen der Formel IC1 bis IC3:



IC1

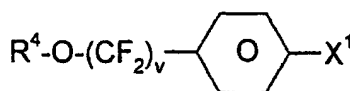
10



IC2

15

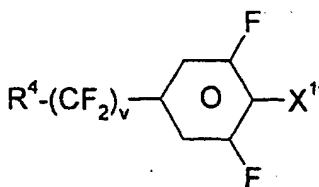
20



IC3

25

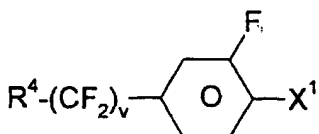
sowie die Verbindungen der Formeln ID1 bis ID3:



ID1

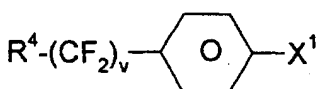
30

35



ID2

40



ID3

45

worin R^4 , R^5 , X^1 und v die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Die neuen Verbindungen der Formeln IA, IB, IC und ID sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

50

Durch die Verwendung der Verbindungen der Formel IA, IB, IC und/oder ID lassen sich flüssigkristalline Medien mit verhältnismäßig geringen Rotationsviskositäten und/oder großen Werten der dielektrischen Anisotropie erhalten.

R^1 und R^2 bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander H, -CN, F, OCF₃, OCHF₂, -OCF₂CF₃, geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere H, F, CN, OCF₃, OCHF₂, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen.

55

Besonders bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste R^1 und R^2 Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I nimmt q die Bedeutung 0 an.

R^3 bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen.

60

Verbindungen der Formel II sind bevorzugt, worin L^1 und/oder L^2 die Bedeutung F aufweisen, während L^3 H bedeutet. Weiterhin sind Verbindungen der Formel II bevorzugt, worin L^2 und L^3 gleichzeitig die Bedeutung F aufweisen, während L^1 H bedeutet.

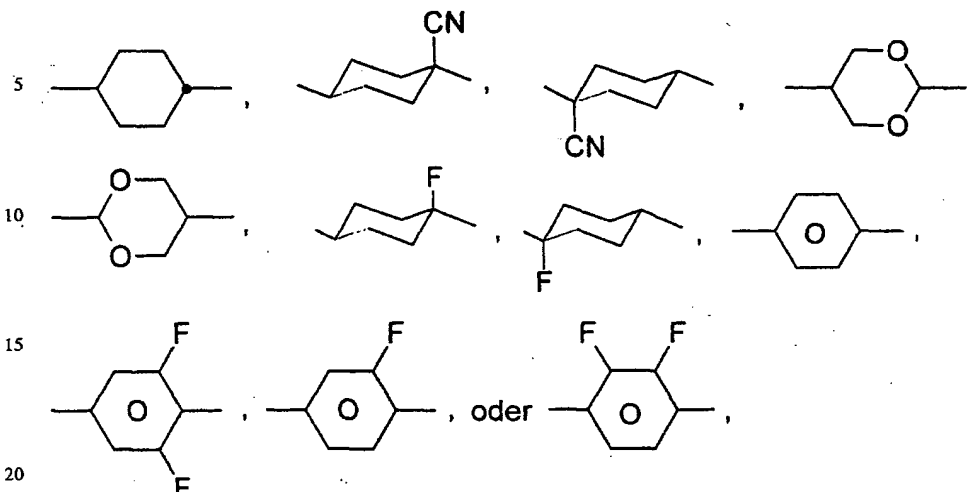
X und X^1 bedeuten vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen, F, CN, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes Cyclohexan-1,4-diyl bedeutet.

65

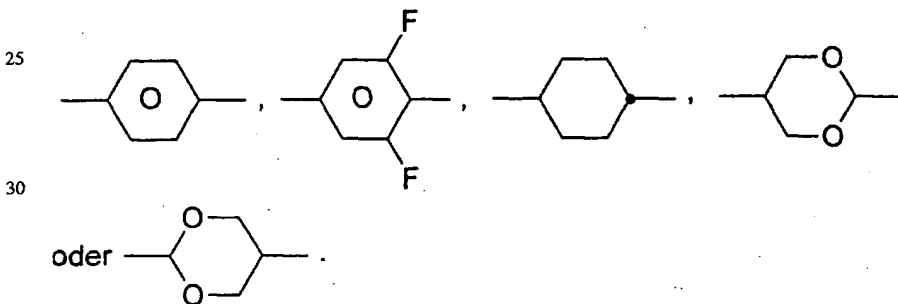
m und n bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt 1 bis 7, insbesondere 1 bis 5. $m+n$ ist vorzugsweise 1 bis 10.

p bedeutet vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1.

Vorzugsweise bedeutet A



insbesondere

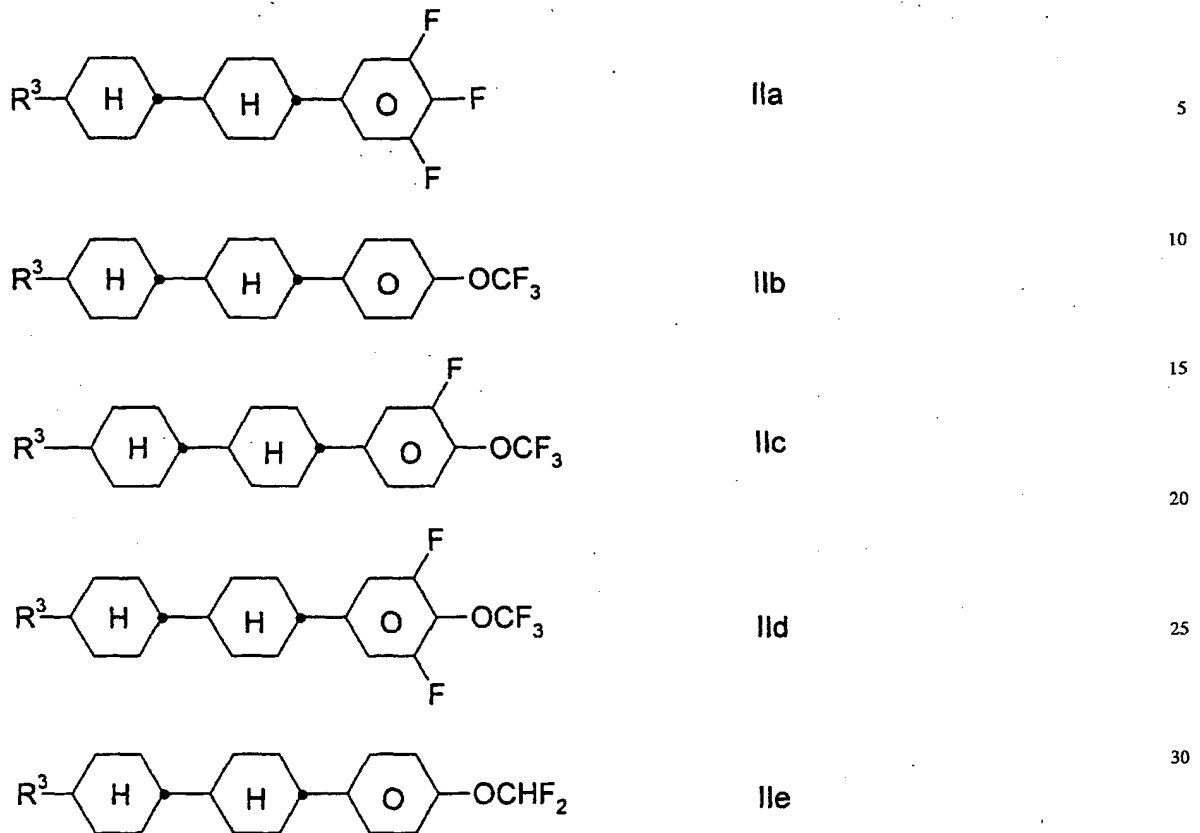


Z^1 und Z^2 bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt $-CF_2-$, $-CH_2-$, $-CHF-$, $-O-$, $-S-$ oder $-CH=CH-$ insbesondere bevorzugt $-CF_2-$, $-CH_2-$, $-CHF-$ oder $-O-$.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R^1 und R^2 gleichzeitig geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten.

Verbindungen der Formel I, die mindestens 4 CF_2 -Gruppen enthalten, stellen ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind die der Teilformeln IIa bis IIe:



worin R^3 die oben angegebene Bedeutung aufweist.

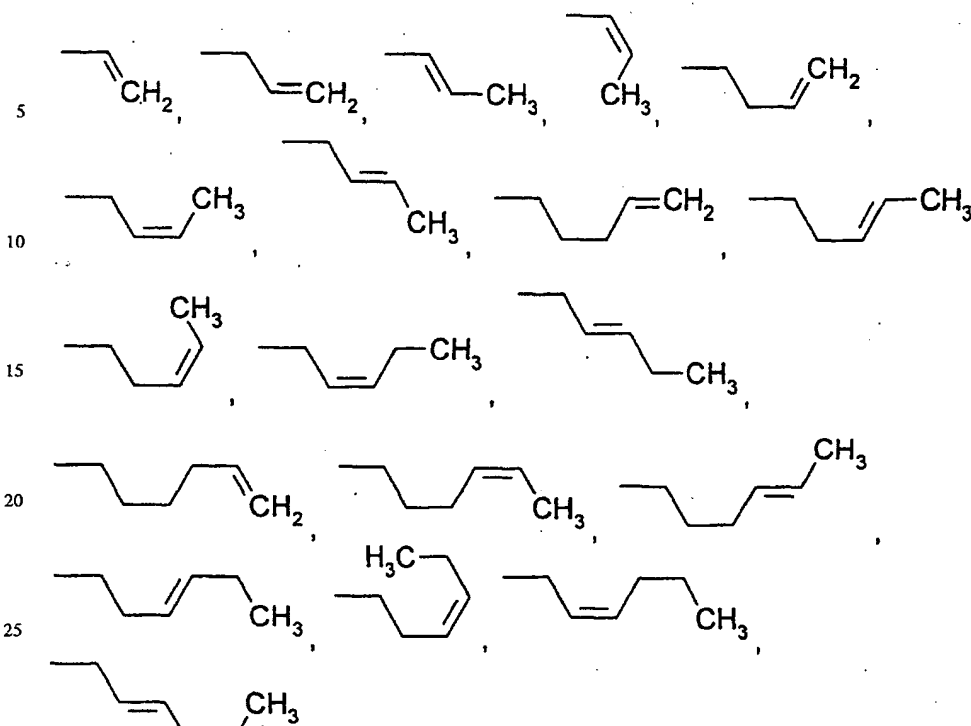
Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl.

Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Bevorzugt ist die erste CH_2 -Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so daß der Rest R^1 , R^2 und/oder R^3 Bedeutung Alkoxy erhält und vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy bedeutet.

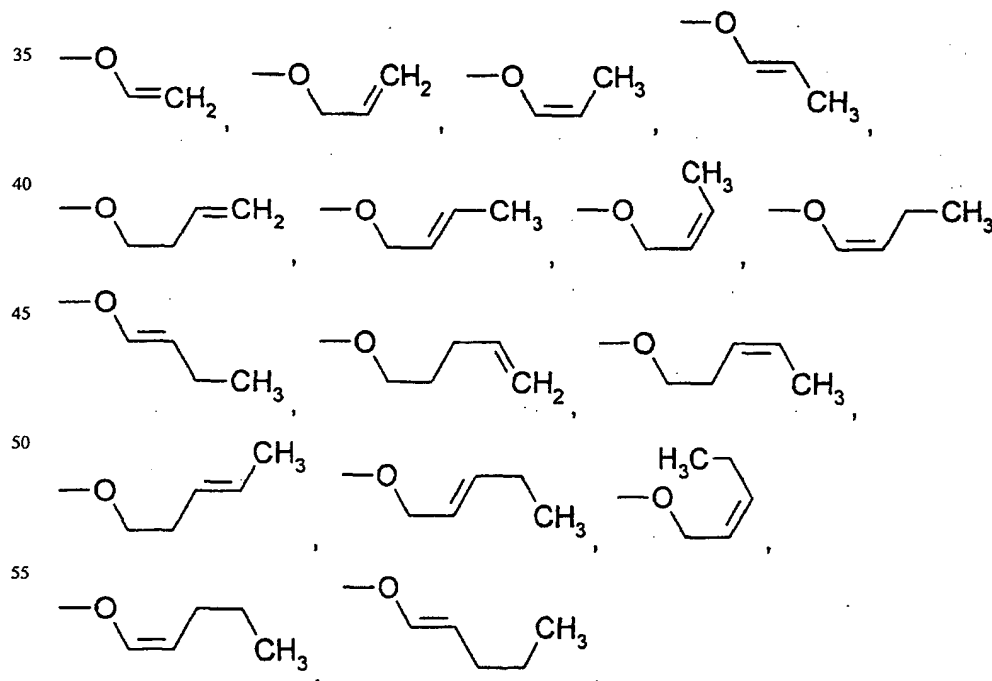
Weiterhin kann auch eine CH_2 Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so daß der Rest R^1 , R^2 und/oder R^3 vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Besonders bevorzugt bedeutet R^1 , R^2 und/oder R^3 einen Alkenylrest aus der folgenden Gruppe:



Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 einen Alkenyloxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet besonders bevorzugt einen Rest der folgenden Gruppe:



Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ und eine durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalteten diese eine Acyloxygruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-\text{O}-\text{CO}-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Me-

thoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl.

Falls R^1 , R^2 und/oder R^3 einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor-oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

Verbindungen der Formel I und/oder II mit verzweigter Flügelgruppe R^1 , R^2 und/oder R^3 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 , R^2 und/oder R^3 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

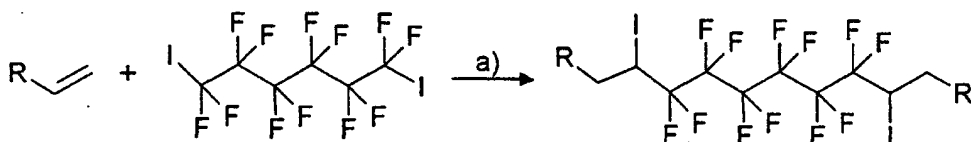
Die Formeln I und II umfassen sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter den Verbindungen der Formeln I und II sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

Die Synthese der Verbindungen der Formel I worin A axial fluoriertes Cyclohexan bedeutet, kann durch Anwendung von Fluorwasserstoff unter Druck oder durch Amin-Fluormrasserstoff-Addukte bewirkt werden (z. B. A. V. Grosse, C.B. Linn, J. Org. Chem. 3, (1938) 26; G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis, (1973) 779; G.A. Olah, X-Y. Li, Q. Wang, G.K.S. Prakash, Synthesis (1993) 693).

Die Verbindungen der Formel I können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden:

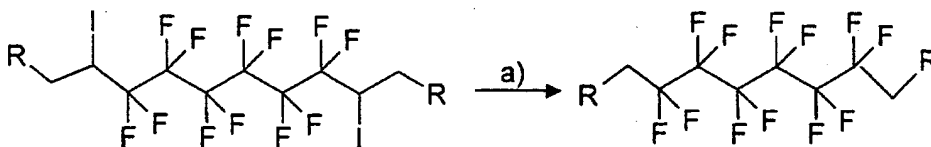
Schema 1



R: Alkyl

a) Azoisobutyronitril (AIBN)

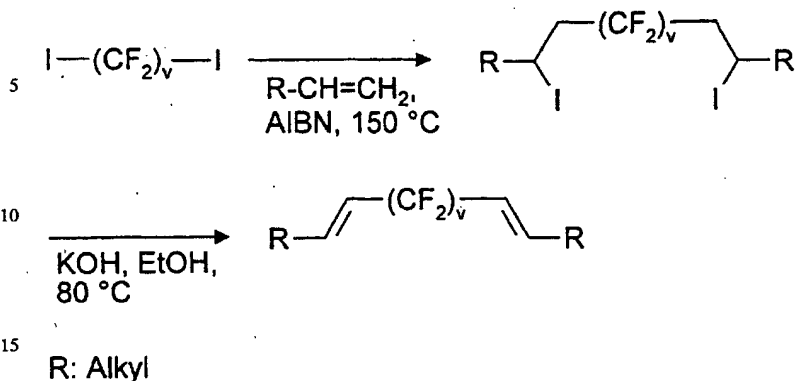
Schema 2



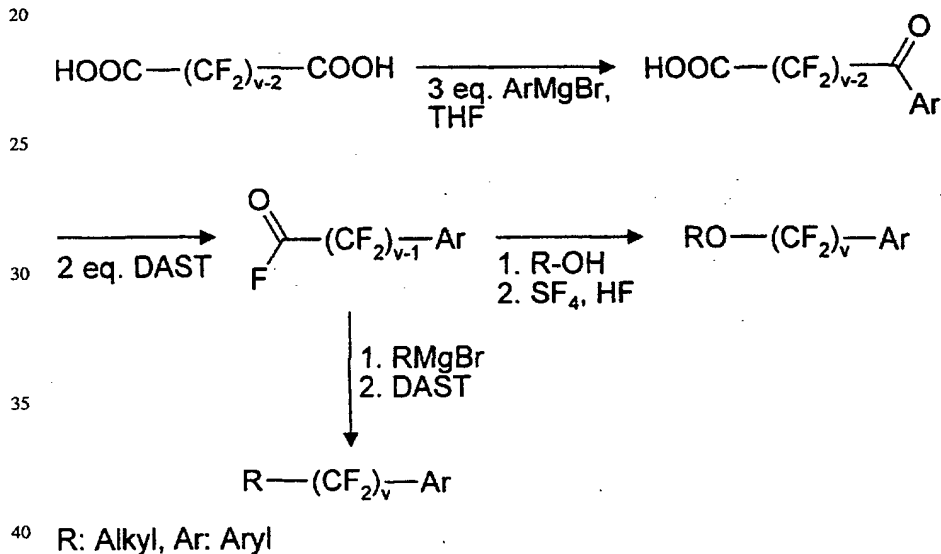
R: Alkyl

a) $H_2/Pd-C$, H_3CCO_2K , THF

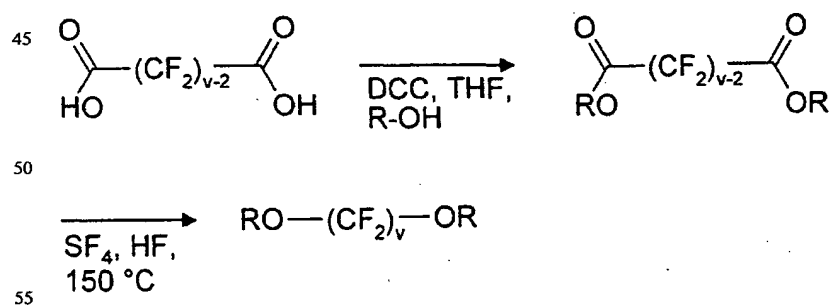
Schema 3



Schema 4



Schema 5



60 Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

65 Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1-4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate,

vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyluramid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50°C und $+250^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -20°C und $+80^{\circ}\text{C}$. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolscher Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH_2 , NaOH, KOH, Na_2CO_3 oder K_2CO_3 in das entsprechende Alkalimetallalkoholat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkylhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxythan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrigalkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C .

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogen austausch (z. B. nach Org. React. 6, 339-366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise tert-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe und/oder an Stelle einer $-\text{CH}_2-$ Gruppe eine $-\text{CO}-$ Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und etwa 200°C sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO_2 , PdO), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°C) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°C) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH_4 reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxymethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°C .

Doppelbindungen können mit NaBH_4 oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die neuen Verbindungen der Formel I sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung ste-

henden Parameterraumes.

Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

- Die Forderung nach niedriger Schwellenspannung einer nematischen Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z. B. ZLI-3119 (Merck, Darmstadt) weisen zwar hohe Klärpunkte und günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein $\Delta\epsilon$ von nur +3.

Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte des $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur relativ hohe Werte der Schwellenspannung auf.

- Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien vergleichsweise kleine Werte der optischen Anisotropie auf.

- Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C , besonders bevorzugt bis -40°C extrem niedrige Schwellenspannungen von unter 1,9 V, vorzugsweise von unter 1,7 V, besonders bevorzugt von unter 1,5 V, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 8$, vorzugsweise 10 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet und sehr kurze Schaltzeiten bei relativ hohem Klärpunkt gekennzeichnet.

- Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Viskosität bei 20°C ist vorzugsweise $< 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, besonders bevorzugt $< 120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°C , insbesondere mindestens 100°C . Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20°C bis $+95^\circ\text{C}$.

- Messungen des "Voltage Holding Ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formeln I und II eine nur sehr geringe Abnahme der HR mit steigender Temperatur aufweisen.

Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist hervorragend, d. h. sie zeigen eine nur sehr kleine Abnahme des HR unter UV-Belastung.

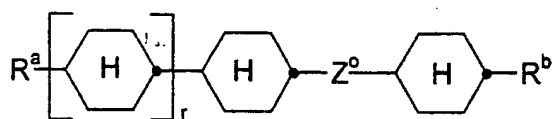
- Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf einer oder mehreren (vorzugsweise 1 bis 4) Verbindungen der Formeln I, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist 1 bis 70%, vorzugsweise 2 bis 30% und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 15% und auf mehreren (vorzugsweise 2 bis 15) Verbindungen der Formel II, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5 bis 99%, vorzugsweise 10-90% und besonders bevorzugt im Bereich von 15 bis 85%.

- Vorzugsweise beträgt die Summe der Anteile der Verbindungen der Formeln I und II 6 bis 100%, vorzugsweise 15 bis 95% und besonders bevorzugt 25 bis 90%.

Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XIX und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

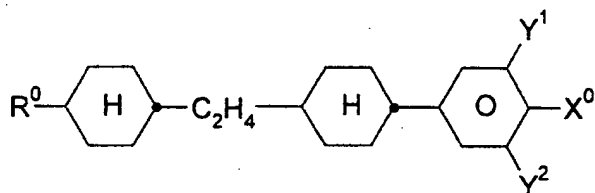
Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- Medium besteht im Wesentlichen aus den Verbindungen der Formeln I und II
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln III bis IX:



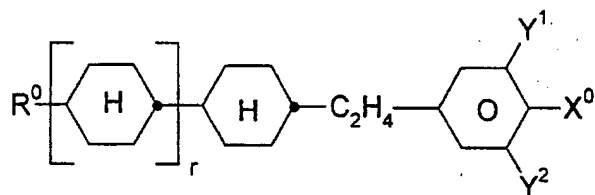
III

5



IV

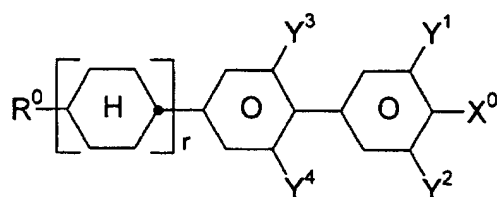
10



V

15

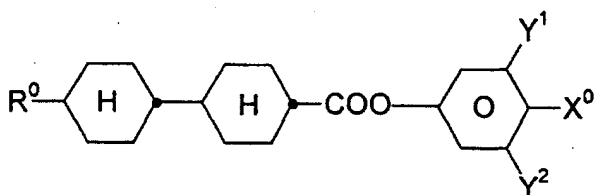
20



VI

25

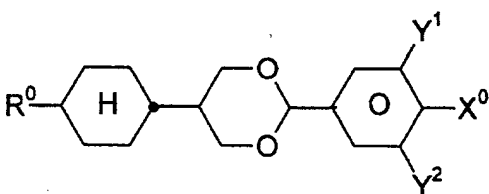
30



VII

35

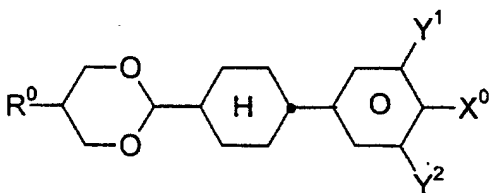
40



VIII

45

50



IX

55

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 , R^a , R^b : n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

60

X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

Z^0 : $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $=\text{CH}=\text{CH}-$ oder eine Einfachbindung,

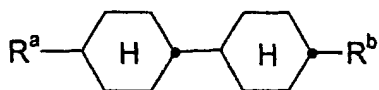
Y^1 und Y^2 : jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Y^3 und Y^4 gleichzeitig H oder F,

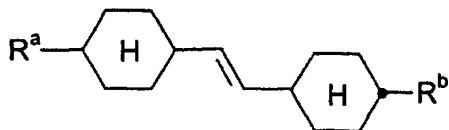
r : 0 oder 1.

65

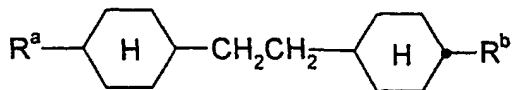
– Medium enthält zusätzlich zu den Verbindungen der Formeln I und II die bevorzugten Verbindungen der Formeln IIIa, IIIb und/oder IIIc:



IIIa

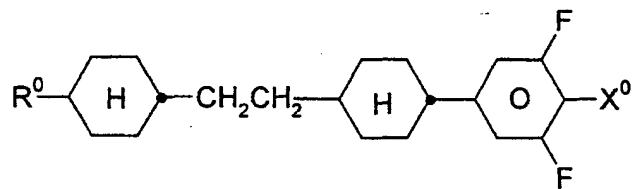


IIIb

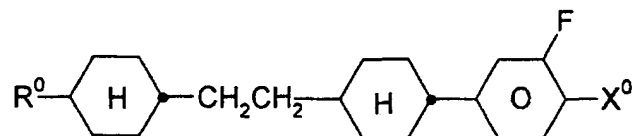


IIIc

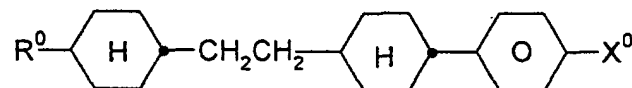
– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere der bevorzugten Verbindungen der Formeln IVa, IVb und/oder IVc:



IVa

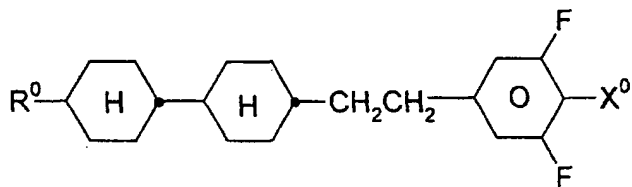


IVb

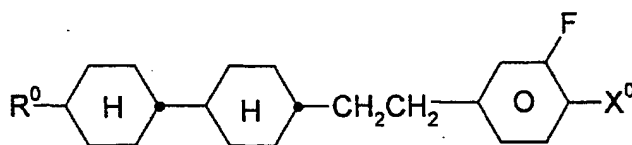


IVc

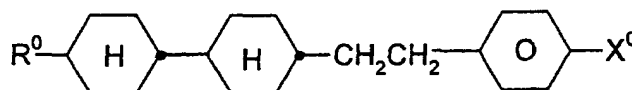
– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere der bevorzugten Verbindungen der Formeln Va, Vb und/oder Vc:



Va

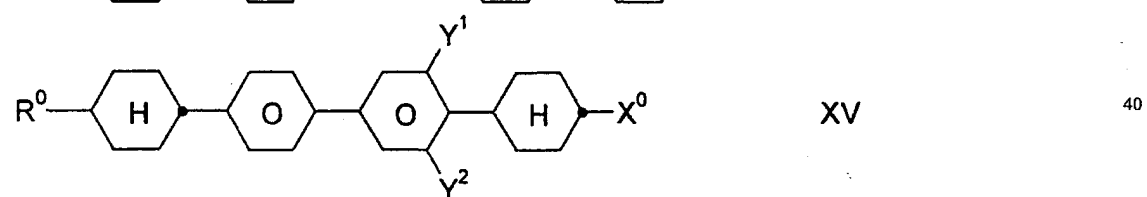
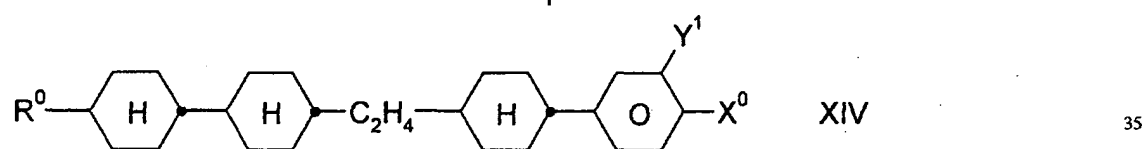
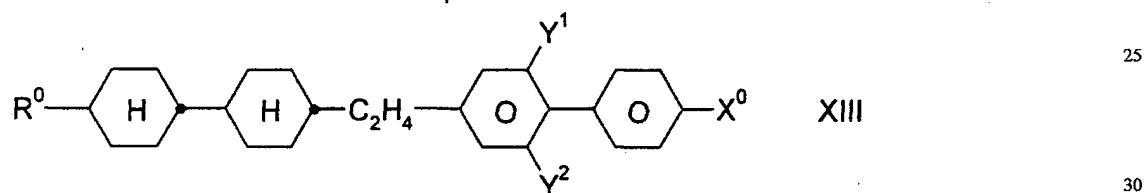
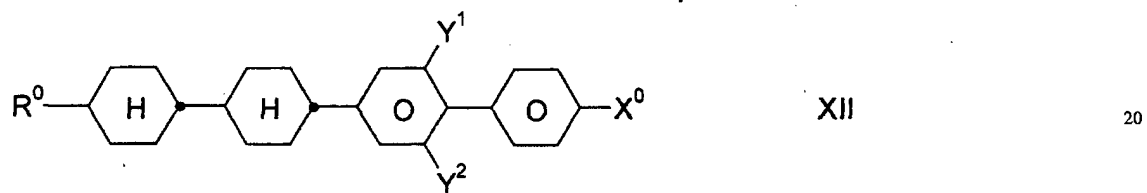
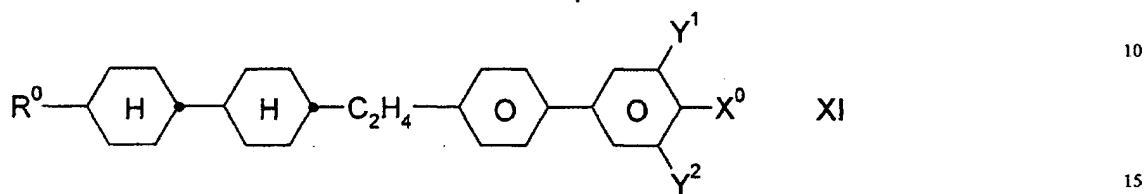
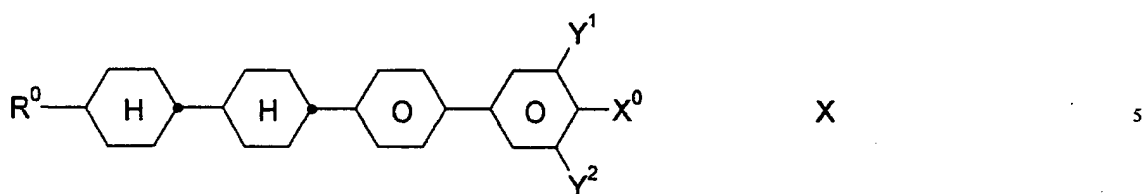


Vb



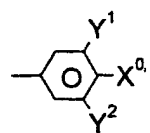
Vc

– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln X bis XV:

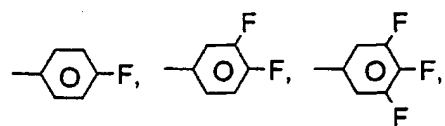


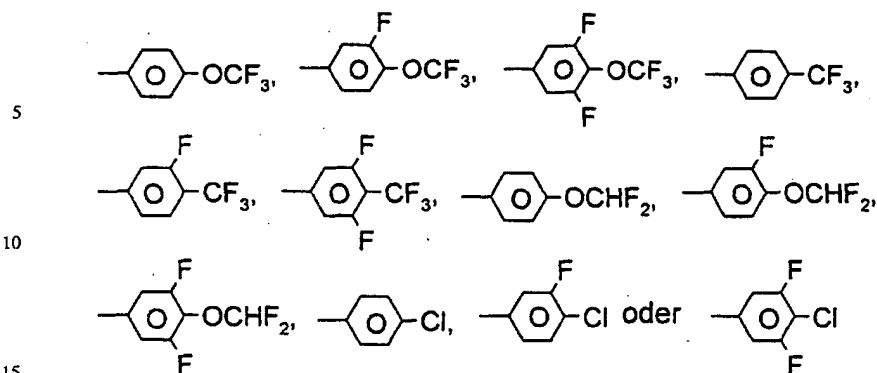
worin R^0 , R^a , R^b , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der oben angegebenen Bedeutung haben. Vorzugsweise bedeutet X^0 F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$, Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen, R^0 , R^a unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen, R^b Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen und Y^1 und Y^2 F;

- der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IX zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%;
- der Anteil an Verbindungen der Formeln III bis XV im Gesamtgemisch beträgt 5 bis 90 Gew.-%;

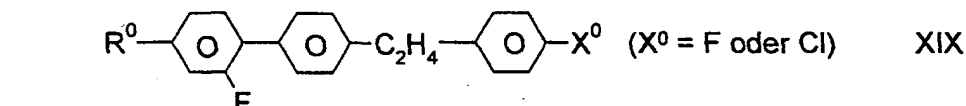
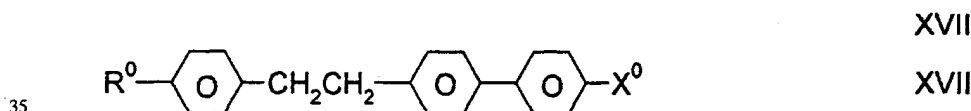
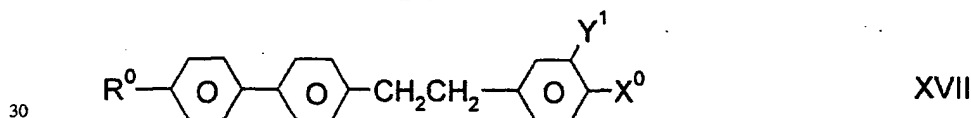
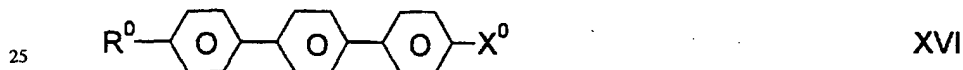


ist vorzugsweise





- das Medium enthält Verbindungen der Formeln III, IV und/oder V
 – R^0 und R^1 ist unabhängig voneinander vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen
 – das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis IX
 – das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I, II und III
 – das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XVI bis XIX:



40 worin R^0 und X^0 die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

- 45 – Das Gewichtsverhältnis (I + II) (III + IV + V + VI) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere 1 : 4 bis 4 : 1.
 – Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XV.

50 Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I und II im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln III, IV, V und/oder VI zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein oder mehrerer Verbindungen der Formeln I und II ein oder mehrere Verbindungen der Formeln III enthalten, insbesondere der Formeln IIIa und/oder IIIb. Die Verbindungen der Formeln I bis XIX sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2–5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

60 Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl, C_5 - C_7 -4-Alkenyl, C_6 - C_7 -5-Alkenyl und C_7 -6-Alkenyl, insbesondere C_2 - C_7 -1E-Alkenyl, C_4 - C_7 -3E-Alkenyl und C_5 - C_7 -4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

65 Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem Fluor, d. h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m je-

weils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist $n = 1$ und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R^0 und X^0 die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

Eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z. B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln (I + II) zu (III + IV + V + VI) hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V und/oder VI und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XIX in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XIX ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formeln III bis VI (vorzugsweise III und/oder IV, insbesondere IIIa). Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formeln I und II führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formeln I und II und der Formel III zeichnen sich durch niedrige Werte der optischen Anisotropie sowie durch ihre niedrigen Schwellenspannungen bei gleichzeitig hohen Werten der dielektrischen Anisotropie aus.

Die Verbindungen der Formeln I bis XIX umfassen auch alle Isotope der darin gebundenen Elemente!

Der Aufbau der erfindungsgemäßen STN- bzw. MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15% pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_c eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

V_{10} bezeichnet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2-fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_0 den Brechungsindex. $\Delta\epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

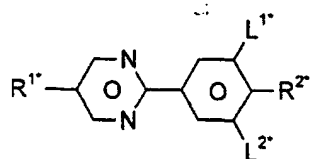
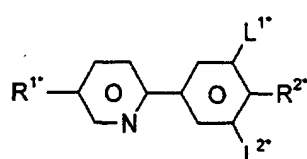
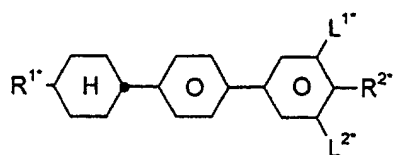
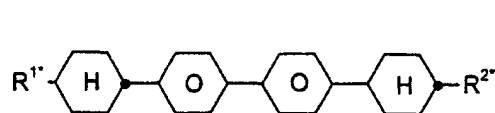
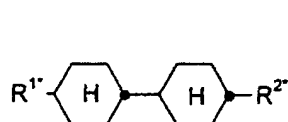
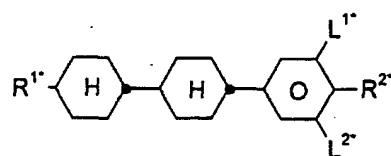
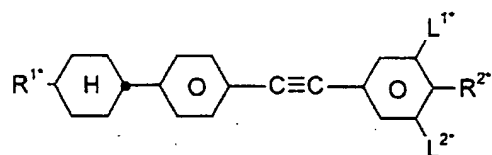
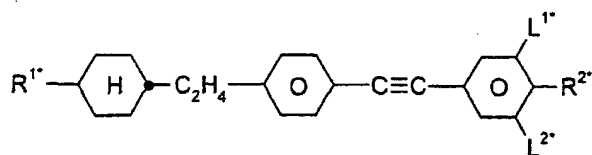
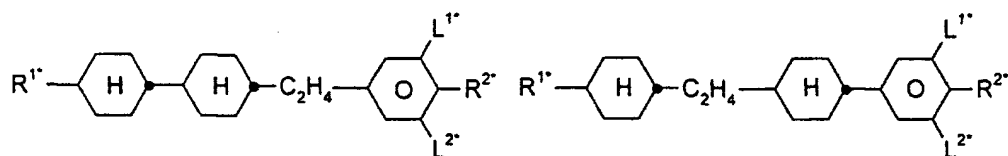
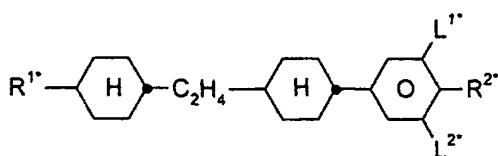
In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ und $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} und L^{2*} :

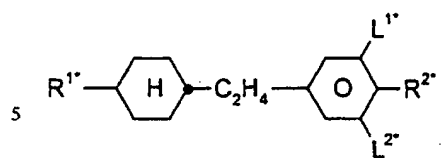
DE 100 18 086 A 1

	Code für R ^{1*} , R ^{2*} , L ^{1*} , L ^{2*}	R ^{1*}	R ^{2*}	L ^{1*}	L ^{2*}
5	nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
	nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H
10	nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
	n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F
15	nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H
	nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H
20	nCl	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H
	nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F
	nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	F	F
25	nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H
	nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	H
30	nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H
	rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	CN	H	H
35	rEsN	C _r H _{2r+1} -O-C _s H _{2s} -	CN	H	H
	nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H
	nOCCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F

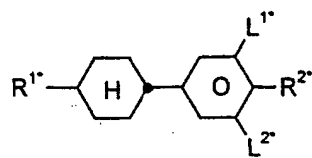
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A

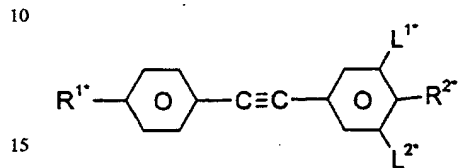
**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP**



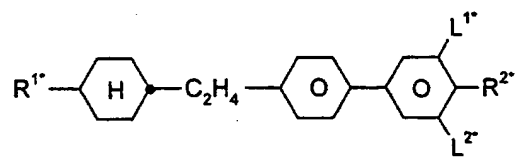
EPCH



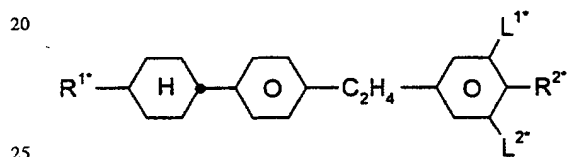
PCH



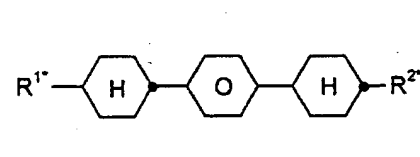
PTP



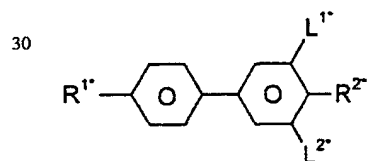
BECH



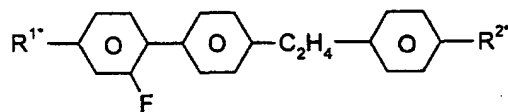
EBCH



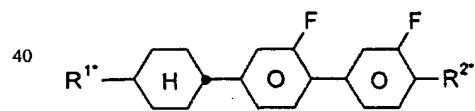
CPC



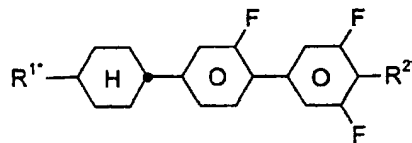
B



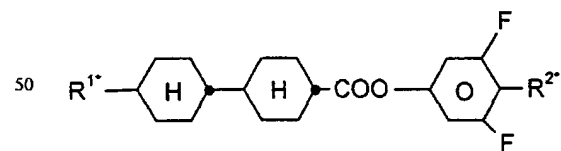
FET-nF



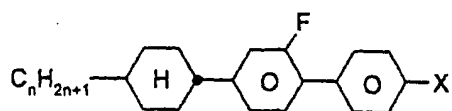
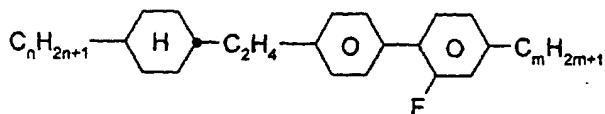
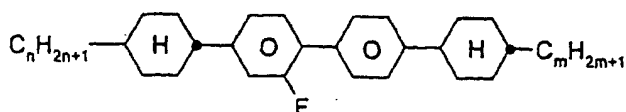
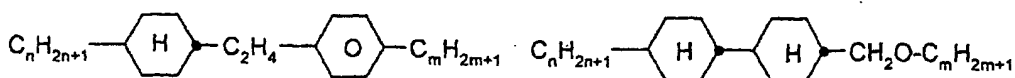
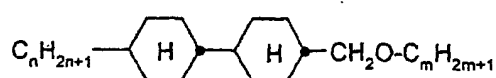
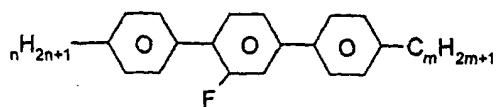
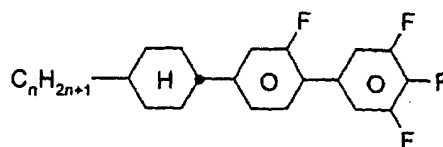
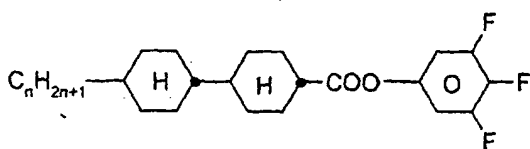
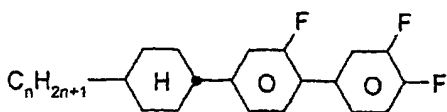
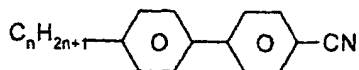
CGG

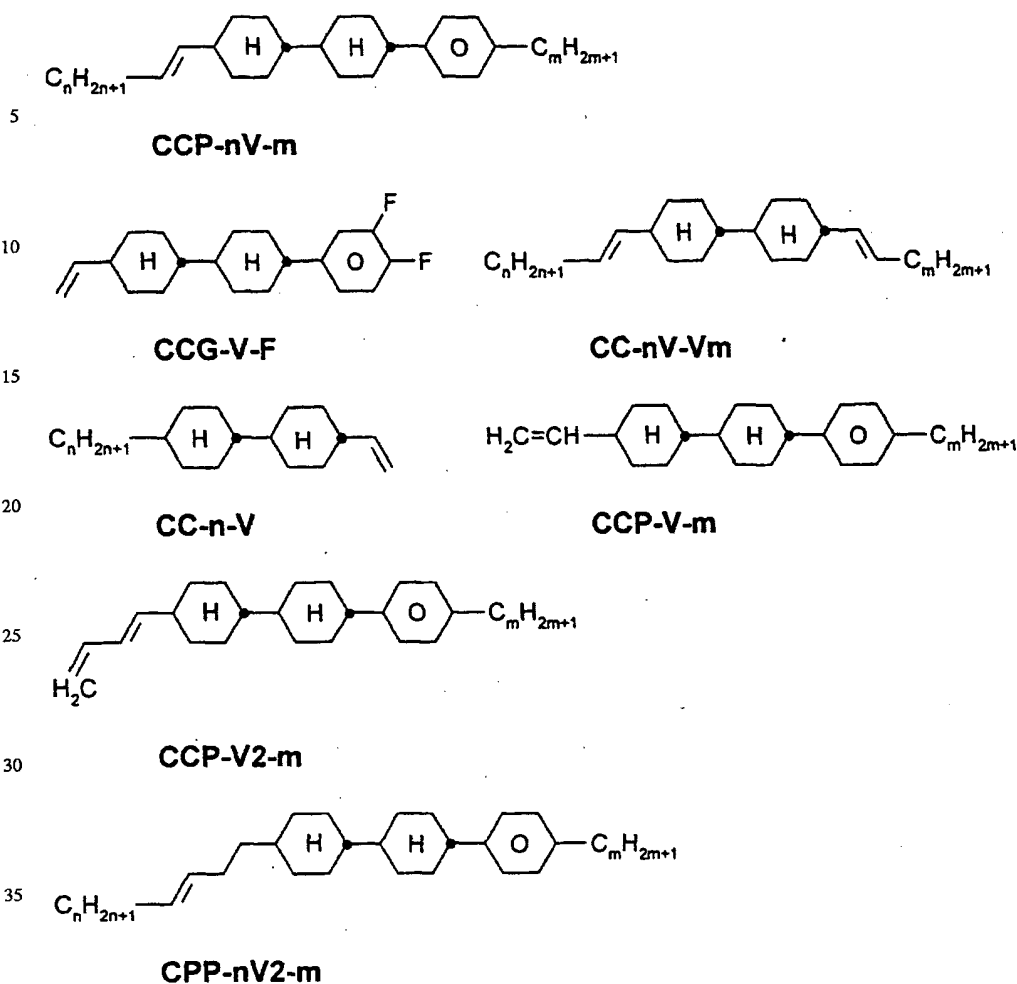


CGU



CCZU

**BCH-n.Fm****Inm****CBC-nmF****ECCP-nm****CCH-n1EM****T-nFm****CGU-n-F****CCZU-n-F****CGG-n-F****K3n**



40 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C) und die Rotations-Viskosität mPa · s wurde bei 20°C bestimmt.

45 "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

THF Tetrahydrofuran
 50 KOtBu Kalium-tert.-butylat
 RT Raumtemperatur
 MTB-Ether Methyl-tert.-butylether

Beispiel 1

55 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-Dodecafluor-n-hexadecan

a)

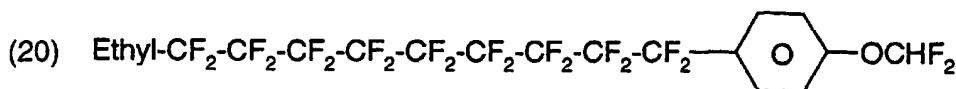
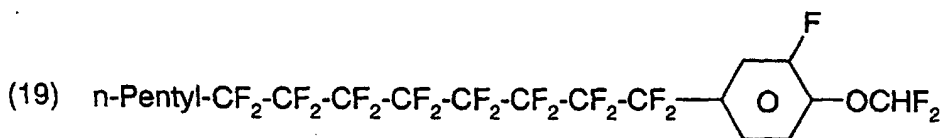
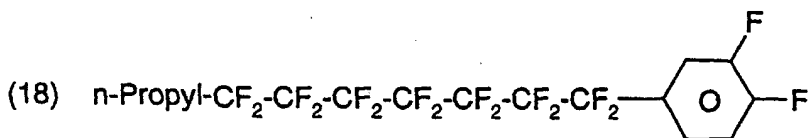
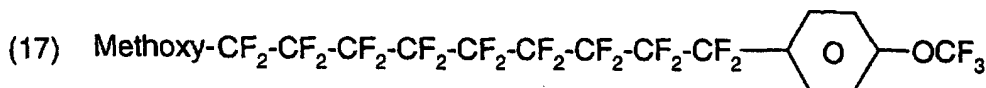
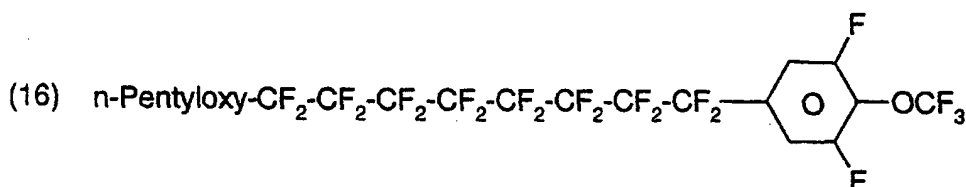
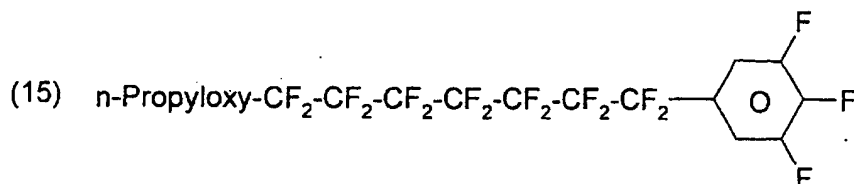
60 20.4 ml 1-Penten und 25.0 g 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-Dodecafluor-1,6-diiod-n-hexan wurden mit 150 mg Azoisobutyronitril (AIBN) versetzt und für 18 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlung arbeitete man wie üblich auf, wodurch 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-Dodecafluor-5,12-diiod-n-hexadecan erhalten wurde.

b)

65 28.4 g 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-Dodecafluor-5,12-diiod-n-hexadecan wurden in 150 ml THF gelöst, mit 24.1 g Kaliumacetat versetzt und in Gegenwart von 5.0 g Palladium auf Kohle (5%ig) bei 4 bar hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11-Dodecafluor-n-hexadecan erhalten (K_{28} I, $\Delta \epsilon$ -0.54, Δn 0.030, Viskosität

6 mm²/s). Analog fassen sich unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

- (2) n-Pentyl-(CF₂)₈-n-Pentyl (K 44 I, Δε 0.1, Δn 0.0475)
 (3) n-Propyl-(CF₂)₈-n-Propyl (FP. 5, Δε 0.5, Δn 0.0452)
 (4) n-Propyloxy-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-n-Propyloxy
 (5) n-Pentyloxy-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-n-Pentyloxy
 (6) n-Pentyloxy-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-n-Propyloxy
 (7) n-Pentyloxy-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-Ethoxy
 (8) n-Heptyloxy-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-Methoxy
 (9) n-Propyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-n-Pentyl
 (10) n-Propyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-Methyl
 (11) n-Propyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-Ethyl
 (12) n-Pentyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-n-Propyl
 (13) n-Pentyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-n-Butyl
 (14) n-Pentyl-CH=CH-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CF₂-CH=CH-n-Propyl



Mischungsbeispiel 1

CCH-34	5,00%
CC-5-V	10,00%
CCP-20CF ₃	9,00%
CCP-30CF ₃	8,00%
CCP-40CF ₃	7,00%
CCP-50CF ₃	6,00%
CCP-2F.F.F	10,00%
CCP-3F.F.F	12,00%

	CCP-5F.F.F	6,00%
	CCG-V-F	5,00%
	CCP-20CF ₃ .F	2,00%
	CCP-30CF ₃ .F	5,00%
5	Verbindung aus Beispiel 1b)	5,00%
	Klärpunkt [°C]	90,5
	Δn [589 nm, 20°C]	0,0742
	$V_{(10,0,20)}$ [V]	1,89
	$\gamma_1[20^\circ]$	115 mPa · s

10

Mischungsbeispiel 2

	BCH-3F.F	10,80%
	BCH-5F.F	9,00%
15	ECCP-30CF ₃	4,50%
	ECCP-50CF ₃	4,50%
	CBC-33F	1,80%
	CBC-53F	1,80%
	CBC-55F	1,80%
20	PCH-6F	7,20%
	PCH-7F	5,40%
	CCP-20CF ₃	7,20%
	CCP-30CF ₃	10,80%
	CCP-40CF ₃	6,30%
25	CCP-50CF ₃	9,90%
	PCH-5F	9,00
	Verbindung aus Beispiel 1b)	9,96%
	Δs [kHz, 20°C]	4,7
	Δn [589 nm, 20°C]	0,0898

30

Mischungsbeispiel 3

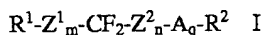
	BCH-3F.F	10,82%
35	BCH-5F.F	9,01%
	ECCP-30CF ₃	4,51%
	ECCP-50CF ₃	4,51%
	CBC-33F	1,80%
	CBC-53F	1,80%
40	CBC-55F	1,80%
	PCH-6F	7,21%
	PCH-7F	5,41%
	CCP-20CF ₃	7,21%
	CCP-30CF ₃	10,82%
45	CCP-40CF ₃	6,31%
	CCP-50CF ₃	9,91%
	PCH-5F	9,01%
	Verbindung aus Beispiel 1b)	9,87%
	$\gamma_1[20^\circ]$	107 MPa · s


50

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I

55



- enthält,
 60 worin R¹, R² unabhängig voneinander H, -CN, -F, Cl, -OCHF₂, -OCF₃, -SF₃, -OCHF₂CF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, CH₃, OCH₃, CF₃, CH₂F, CHF₂, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, , -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder -CH=CHso ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind.

65

A einen

- a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
 b) 1,4-Phenylrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

d) 1,4-Cyclohexenylen,

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

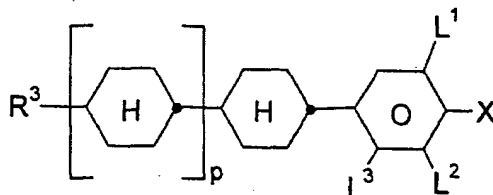
Z^1, Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2-$, $-CF_2-$, $-CHF-$, $-O-$, $-S-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ oder $-SF_4-$

und

n, m unabhängig voneinander 0 bis 20,

q 0 oder 1

bedeutet und gleichzeitig eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



II

enthält,

worin

R^3 H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit 1–12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-CH=CH-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-\diamond-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ oder $-O-CO-O-$ ersetzt sein können,

X unsubstituiertes oder mindestens einfach durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, unsubstituiertes oder mindestens einfach durch $-CN$, $-CF_3$ oder $-F$ substituiertes Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, $-F$, C , $-CF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_3$, $-OCF_2CF_3$ oder $-OCF_2CF_3$ bedeutet,

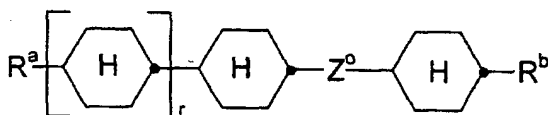
L^1, L^2, L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F und

p 0, 1 oder 2

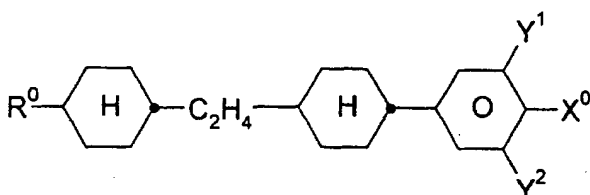
bedeutet.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus den Verbindungen der Formeln I und II besteht.

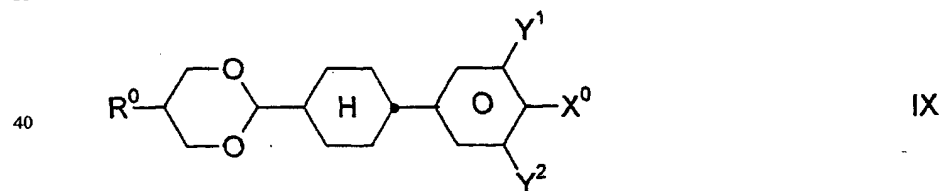
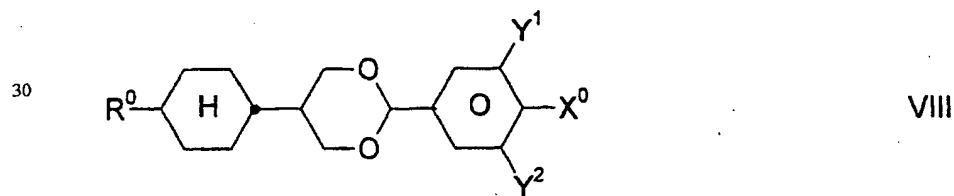
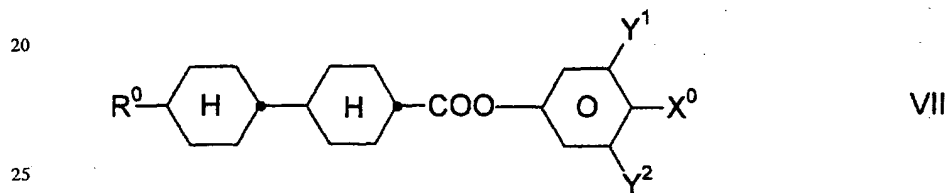
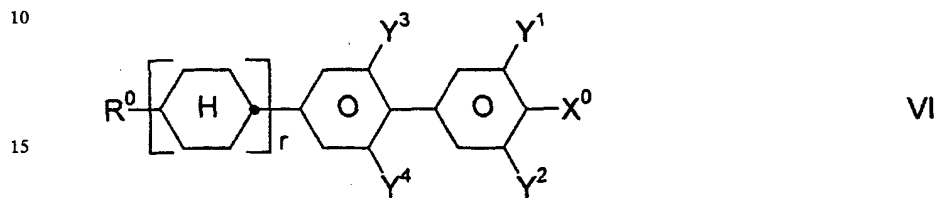
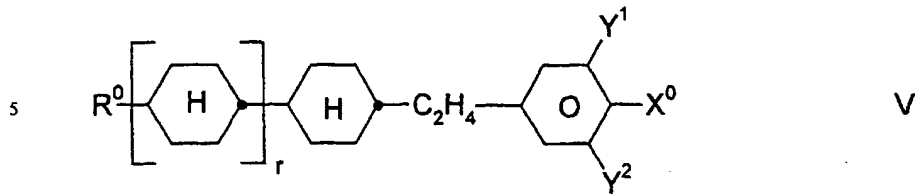
3. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln III bis IX enthält:



III



IV



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 , R^a , R^b n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

Z^0 : $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ oder eine Einfachbindung,

Y^1 und Y^2 : jeweils unabhängig voneinander H oder F,

Y^3 und Y^4 gleichzeitig H oder F,

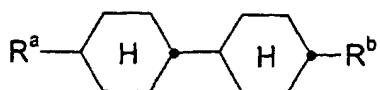
r : 0 oder 1.

4. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IX zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

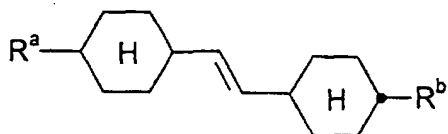
5. Medium nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I und II im Gesamtgemisch 6 bis 100 Gew.-% beträgt.

6. Medium nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln III bis XV im Gesamtgemisch 5 bis 90 Gew.-% beträgt.

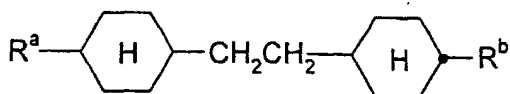
7. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens eine Verbindung der Formeln IIIa, IIIb und/oder IIIc:



IIIa



IIIb



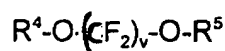
IIIc

enthält, worin R^a und R^b die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

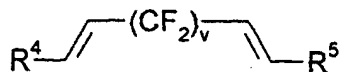
8. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.

9. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

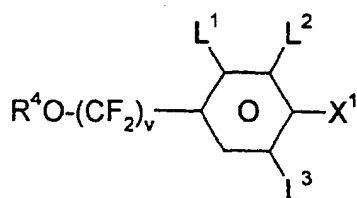
10. Verbindungen der Formeln IA, IB, IC und ID:



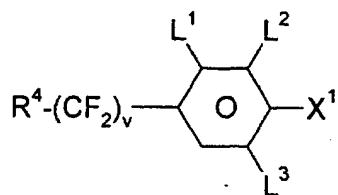
IA



IB



IC



ID

worin

v einen Wert von 1 bis 20 annimmt,

R^4 , R^5 unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten,

X^1 unsubstituiertes oder mindestens einfach durch Halogen substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen, unsubstituiertes oder mindestens einfach durch -CN, -CF₃ oder -F substituiertes Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, -F, CN, -CF₃, -OCHF₂, -OCF₃, -OCF₂CF₃ oder -OCF₂CF₃ bedeutet

und

L^1 , L^2 , L^3 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeutet.

- Leerseite -